

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-208666 ✓

(43)公開日 平成9年(1997)8月12日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 59/32	NHQ		C 08 G 59/32	NHQ
59/40	NHX		59/40	NHX
C 08 L 45/00	LKB		C 08 L 45/00	LKB
63/00	N J N		63/00	N J N

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全6頁)

(21)出願番号	特願平8-35348	(71)出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区新川二丁目31番1号
(22)出願日	平成8年(1996)1月30日	(72)発明者	井上 和彦 福岡県北九州市小倉北区中井4-6-14-205
		(72)発明者	梶 正史 福岡県北九州市小倉北区中井4-6-14-308
		(72)発明者	米倉 清和 福岡県北九州市小倉北区中井4-10-3 錦ヶ丘寮
		(74)代理人	弁理士 細井 勇

(54)【発明の名称】 低誘電率樹脂組成物、及びその硬化物

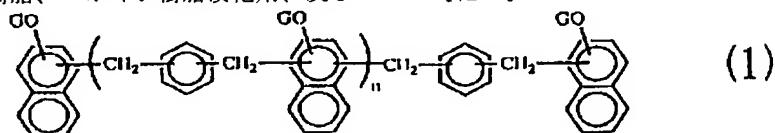
(57)【要約】

【課題】従来より電子材料分野に広く用いられているエポキシ樹脂組成物が高誘電率かつ高誘電正接であるという欠点を克服しつつ、耐熱性、作業性、耐溶剤性、低吸水性等に優れた低誘電率樹脂組成物を提供する。

【解決手段】エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及び

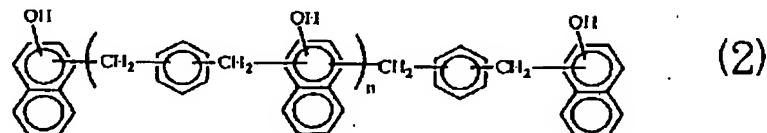
インデン樹脂を含有せしめ、エポキシ樹脂として一般式(1)で表されるようなナフタレン骨格をもつものを使用するか、エポキシ樹脂硬化剤として一般式(2)で表されるナフトール化合物を使用するか、或いは両者を併用する。

【化1】



(但し、式中の○はグリシジル基を示し、nは0~5の整数を示す。)

【化2】

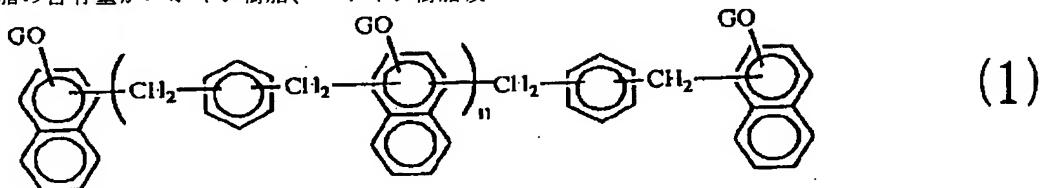


(但し、nは0~5の整数を示す。)

1

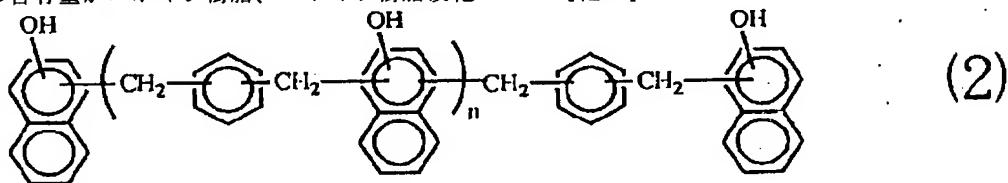
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及びインデン樹脂を含有し、インデン樹脂の含有量がエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬



(但し、式中Gはグリシジル基を示し、nは0~5の整数を示す。)

【請求項2】エポキシ樹脂、下記一般式(2)で表されるエポキシ樹脂硬化剤、及びインデン樹脂を含有し、インデン樹脂の含有量がエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化

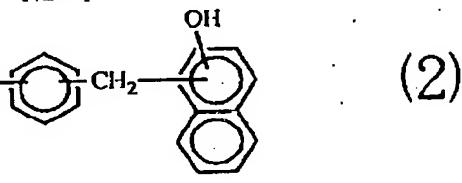


(但し、nは0~5の整数を示す。)

【請求項3】下記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂、下記一般式(2)で表されるエポキシ樹脂硬化剤、及びインデン樹脂を含有し、インデン樹脂の含有量がエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及びインデン樹脂の

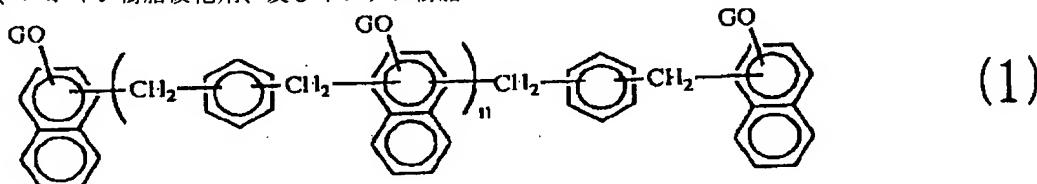
剤、及びインデン樹脂の総量に対して10~80重量%であることを特徴とする低誘電率樹脂組成物。

【化1】



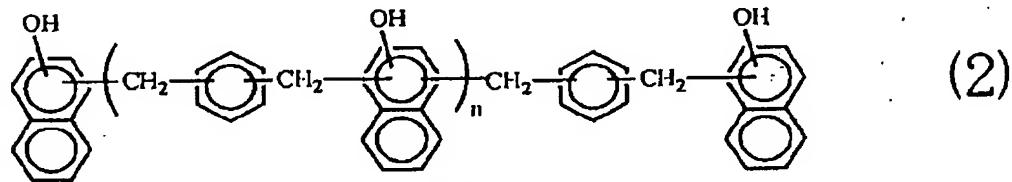
総量に対して10~80重量%であることを特徴とする低誘電率樹脂組成物。

【化2】



(但し、式中Gはグリシジル基を示し、nは0~5の整数を示す。)

【化4】



(但し、nは0~5の整数を示す。)

【請求項4】請求項1、2、又は3記載の低誘電率樹脂組成物を硬化させてなる低誘電率樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント基板等の積層板や、電子部品の封止材料等に利用し得る低誘電率樹脂組成物、及びその硬化物に関するものである。

【0002】

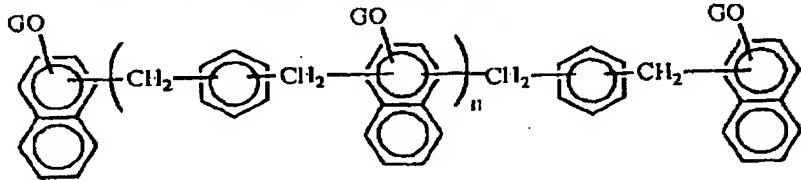
【従来の技術】近年、特に先端材料分野の進歩に伴い、より高性能な樹脂の開発が求められており、たとえば、移動体通信、自動車電話等の普及による情報通信量の増大に伴う高周波化、コンピュータ分野における演算速度の向上等の動向により、低誘電率、低誘電正接に優れ、かつ耐湿性、密着性にも優れた材料の開発が望まれている。

50 【0003】これに対し、フッ素樹脂やポリフェニレン

3

エーテル樹脂、ポリスチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリプロピレン等の熱可塑性低誘電率樹脂が提案されてはいるが、これらのものは、従来より電子部品の封止剤等として広く用いられているエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂に比べ、作業性、信頼性、耐熱性、コストあるいは耐溶剤性の点において劣っていた（「プリント配線板材料の新展開」、MRCテクノリサーチ、1994参照）。

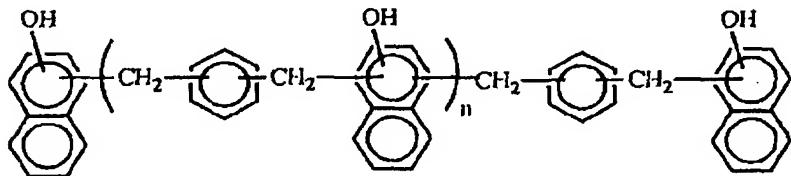
【0004】また、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂に改質剤としてポリスチレン等の低誘電性の熱可塑性樹脂を添加する手法も知られているが、かかる熱可塑性樹脂は熱硬化性樹脂との相容性が低いため、その添加量を多くすることができず、誘電率を充分に低下させることができなかつたり、熱可塑性樹脂を添加することで熱硬化性樹脂が本来有している耐溶剤性、耐熱性（ガラス転移温



(1)

（但し、式中Oはグリシジル基を示し、nは0～5の整数を示す。）

【化6】



(2)

（但し、nは0～5の整数を示す。）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来より電子材料分野に広く用いられているエポキシ樹脂組成物が高誘電率かつ高誘電正接であるという欠点を克服しつつ、耐熱性、作業性、耐溶剤性、低吸水性等に優れた低誘電率樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、従来用いられていたベンゼン骨格をもつエポキシ樹脂、及び／又はベンゼン骨格をもつエポキシ樹脂硬化剤の一部、若しくは全部を、ナフタレン骨格をもつエポキシ樹脂や、ナフタレン骨格をもつエポキシ樹脂硬化剤に代替し、かつインデン樹脂がエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及びインデン樹脂の総量に対して10～80重量%を占

度）等の他の物性を犠牲にしなければならない等の問題があり実用的ではなかった。

【0005】ところで、インデン樹脂はエポキシ樹脂との相溶性が高く、これをエポキシ樹脂に添加することによりその誘電率を低くできることが知られている（特開平6-107905号公報等）。しかし、十分な低誘電性を確保するためには、かなりの量のインデン樹脂を添加する必要があり、熱硬化性樹脂の耐溶剤性、耐熱性（ガラス転移温度）等の他の物性を犠牲にすることから、ポリスチレン等の低誘電性の熱可塑性樹脂を添加する場合と同様に実用的ではなかった。また、下記一般式（1）、（2）で表される化合物は、特公平5-393号公報で知られている。

【化5】



(1)

めるようにすることにより、低誘電率、低誘電正接、耐熱性、作業性、耐溶剤性、低吸水性等に優れた低誘電樹脂組成物が得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。

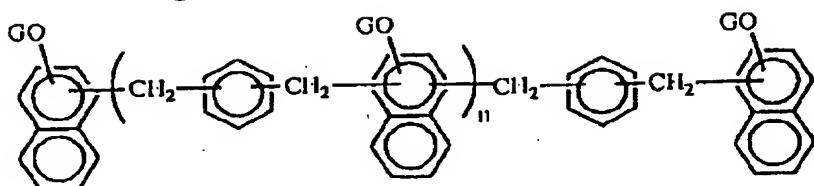
【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0009】本発明低誘電率樹脂組成物は、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、及びインデン樹脂を必須の構成成分として含有するものであり、本発明にあっては、エポキシ樹脂として下記一般式（1）で表されるようなナフタレン骨格をもつものを使用するか、エポキシ樹脂硬化剤として下記一般式（2）で表されるナフトール化合物を使用するか、或いは両者が併用される。

【化7】

5

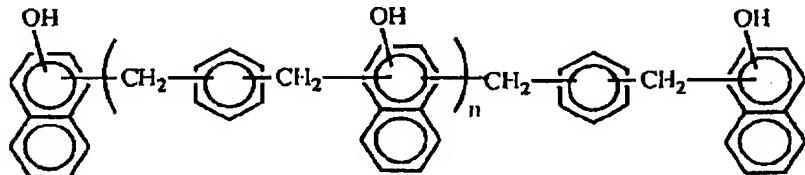


6

(1)

(但し、式中□はグリシジル基を示し、nは0~5の整数を示す。)

【化8】



(2)

(但し、nは0~5の整数を示す。)

【0010】一般式(1)で表されるようなナフタレン骨格をもつエポキシ樹脂を使用する場合において、かかるエポキシ樹脂は単独で用いても良く、また、他のエポキシ樹脂成分を併用しても良い。

【0011】他に用いることができるエポキシ樹脂成分としては、特に制限はなく、従来より広く用いられているビスフェノールA型エポキシ樹脂類、ビスフェノールF型エポキシ樹脂類、フェノールノボラック型エポキシ樹脂類、又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂類等が挙げられ、これらは単独で用いても、二種以上混合して用いても良く、また、難燃化手法として、これらのエポキシ樹脂類の臭素化物を加えることも可能である。

【0012】本発明では、これらのエポキシ樹脂類を一般式(1)で表されるエポキシ樹脂に任意の割合で配合することができ、全エポキシ樹脂中に占める一般式(1)のエポキシ樹脂の配合割合を変更することにより、本発明樹脂組成物の誘電率、誘電正接、耐熱性、及び吸水性を調整することが可能である。但し、十分な低誘電効果を得るために、一般式(1)のエポキシ樹脂を全エポキシ樹脂の総量に対し5重量%以上、好ましくは10重量%以上配合する必要がある。

【0013】また、一般式(2)で表されるナフトール化合物をエポキシ樹脂硬化剤として用いる場合においても、かかるナフトール化合物は単独で用いても良く、また、他のエポキシ樹脂硬化剤を併用しても良い。

【0014】他に用いることができるエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、従来より広く用いられているジシアンジアミド類、ポリアミン類、ポリフェノール類、ポリメルカプタン類、又は酸無水物類等が挙げられる。

【0015】本発明では、これらの硬化剤を一般式(2)で表されるナフトール化合物に任意の割合で配合することができ、全エポキシ樹脂硬化剤に占める一般式(2)のナフトール化合物の配合割合を変更することに

より、誘電率、誘電正接、耐熱性、及び吸水性を調整する事が可能である。但し、十分な低誘電効果を得るためには、一般式(2)のナフトール化合物を全エポキシ樹脂硬化剤の総量に対し5重量%以上、好ましくは10重量%以上配合する必要がある。

【0016】尚、前述したように、本発明にあってはエポキシ樹脂として一般式(1)のナフタレン骨格をもつものを使用するか、エポキシ樹脂硬化剤として一般式(2)のナフトール化合物を使用するか、或いは両者を併用することができるが、エポキシ樹脂として一般式(1)のナフタレン骨格をもつエポキシ樹脂を使用した場合、一般式(2)のナフトール化合物をエポキシ樹脂硬化剤として使用しなくても良く、この場合のエポキシ樹脂硬化剤としては前述の如きジシアンジアミド類、ポリアミン類、ポリフェノール類、ポリメルカプタン類、酸無水物類及びナフトール化合物等を用いることができ、また、エポキシ樹脂硬化剤として一般式(2)のナフトール化合物を使用する場合には、エポキシ樹脂として一般式(1)のエポキシ樹脂を使用しなくても良く、この場合にはエポキシ樹脂として前述したようビスフェノールA型エポキシ樹脂類、ビスフェノールF型エポキシ樹脂類、フェノールノボラック型エポキシ樹脂類、又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂類等のエポキシ樹脂類を用いることができ、両者を併用するか否かは要求される低誘電性等の諸物性を考慮して適宜選択することができる。

【0017】また、本発明で使用するインデン樹脂は、インデンを50重量%以上、好ましくは60重量%以上含有する芳香族オレフィンをカチオン重合する事により得られるものであり、その軟化点は80℃以上であるのが好ましい。また、構成モノマー単位としてのインデン/スチレン類の重量比が1.5以上、10重量%以下のフェノール類を構成モノマー単位として含有するのが好ましく、構成モノマー中にはクマロンやアルキルインデ

ン等を50重量%以下有していても良い。

【0018】このようなインデン樹脂は、多くの熱硬化性樹脂がもつような極性基をもたないため、吸水率や誘電率の低減に効果があり、更に主構成モノマーであるインデンが環状芳香族オレフィンであって、構造が剛直であるため、ガラス転移温度低下による耐熱性の劣化等物性の低下が小さいものと考えられる。かかるインデン樹脂は、クマロン-インデン樹脂、クマロン樹脂、インデン樹脂オリゴマー等の名称で呼ばれることがある。

【0019】本発明低誘電率樹脂組成物にあっては、必須の構成成分としてエポキシ樹脂とエポキシ樹脂硬化剤に加えてインデン樹脂が含有されているが、インデン樹脂の含有量が少ないと誘電率の低減効果が小さく、逆に、含有量が多過ぎてしまうと誘電率が小さくなる反面、硬化物の機械特性に支障を及ぼしてしまい、インデン樹脂の含有量の好ましい範囲は、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤及びインデン樹脂の総量に対し10~80重量%であり、より好ましくは20~70重量%である。

【0020】また、本発明低誘電率樹脂組成物には、硬化促進剤としてイミダゾール類、三級アミン類、リン系化合物等、難燃剤として酸化アンチモン類、水酸化アルミニウム、リン系化合物等、表面処理剤としてシランカップリング等を添加することができ、各種フィラーを添加することもできる。更に、本発明ではその他の添加剤として、シリカ等の充填剤、粘着付与剤、シリコーンオイル等の可撓剤、ワックス等の離型剤等を添加することもできる。そして、所望の物性を得るために、ビスマレイミド等のエポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂やフッ素樹脂やポリスチレン樹脂等の熱可塑性樹脂を併用することも可能である。

【0021】このような、本発明低誘電率樹脂組成物はワニスとして用いることも可能であり、この場合に使用される有機溶媒は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類等のなかから適宜選択され、これらの有機溶剤は単独で、又は二種以上混合して用いることができる。

【0022】また、本発明の低誘電樹脂組成物は、優れた流動性を持つため100℃~200℃において、トランസファ成形や圧縮成形等が可能であり、その成形時間は硬化促進剤の種類や量により調整が可能があるので、電子部品封止や積層板等に適した硬化物を得ることができる。

【0023】

【実施例】本発明の具体的な実施例を以下に挙げる。

尚、実施例1~4、比較例1~4で調製した試験片について誘電率、誘電正接、吸水率、耐溶剤性、ガラス転移温度を調べ、これらの結果を表1に記した。

【0024】実施例1

一般式(1)で表されるエポキシ化合物としてβ-ナフタレンエポキシ化合物(エポキシ当量276)100重量部に対し、硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂(荒川化学(株)製、タマノル758、OH当量107)を当量比、即ちエポキシ基のモル数とOH基のモル数が同じになるように加えた。これに硬化促進剤としてトリフェニルfosfinを1.2重量部加え、更にインデンオリゴマー(新日鐵化学(株)製、クマロン樹脂:エスクロンHP-12、軟化点100℃)を全体の25重量%となるように加え、ロールで混練し150℃でトランസファー成形後、175℃で20時間エージングを行い試験片を調整した。

【0025】実施例2

エポキシ化合物として0-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、EOCN-1027)120重量部に対し、硬化剤として一般式(2)で表されるβ-ナフトール化合物(OH当量197)を当量比用い、硬化促進剤を1.7重量部、更にインデンオリゴマー(新日鐵化学(株)製、エスクロンHP-12、軟化点100℃)を全体の25重量%となるように加え、実施例1と同様にして試験片を調整した。

【0026】実施例3

一般式(1)で表されるβ-ナフタレンエポキシ化合物(エポキシ当量276)100重量部に対し、硬化剤としてβ-ナフトール化合物(OH当量197)を当量比用い、硬化促進剤を1.5重量部、更にインデンオリゴマー(新日鐵化学(株)製、エスクロンHP-12、軟化点100℃)を全体の25重量%となるように加え、実施例1と同様にして試験片を調整した。

【0027】実施例4

エポキシ化合物として一般式(1)で表されるβ-ナフタレンエポキシ化合物(エポキシ当量276)100重量部に対し、硬化剤としてβ-ナフトール化合物(OH当量197)を当量比用い、硬化促進剤を2.3重量部、更にインデンオリゴマー(新日鐵化学(株)製、エスクロンHP-12、軟化点100℃)を全体の50重量%となるように加え、実施例1と同様にして試験片を調整した。

【0028】比較例1

エポキシ化合物として一般式(1)で表されるβ-ナフタレンエポキシ化合物(エポキシ当量276)100重量部に対し、硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂(荒川化学(株)製、タマノル758、OH当量107)を当量比用い、これに硬化促進剤としてトリフェニルfosfinを0.9重量部加え、ロールで混練し150℃でトランಸファー成形後、175℃で20時間エ

9

ージングを行い試験片を調整した。

【0029】比較例2

エポキシ化合物として、一クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、EOCN-1027、エポキシ当量197）100重量部に対し、硬化剤として一般式（2）で表される β -ナフトール化合物（OH当量197）を当量比用い、硬化促進剤を1.3重量部加え、比較例1と同様にして試験片を調整した。

【0030】比較例3

エポキシ化合物として一般式（1）で表される β -ナフタレンエポキシ化合物（エポキシ当量276）100重量部に対し、硬化剤として一般式（2）で表される β -ナフトール化合物（OH当量197）を当量比用い、硬

10

化促進剤を1.1重量部加え、比較例1と同様にして試験片を調整した。

【0031】比較例4

エポキシ化合物として、一クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、EOCN-1027、エポキシ当量197）100重量部に対し、硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂（荒川化学（株）製、タマノル758、OH当量107）を当量比用い、硬化促進剤を1.0重量部加え、比較例1と同様にして試験片を調整した。

【0032】

【表1】

	誘電率	誘電正接	吸水率※1	耐溶剤性※2	ガラス転移温度
実施例1	3.5	0.0080	1.08%	変化なし	125°C
実施例2	3.5	0.0083	1.12%	変化なし	128°C
実施例3	3.3	0.0064	0.90%	変化なし	123°C
実施例4	3.1	0.0050	0.85%	変化なし	119°C
比較例1	3.7	0.0092	1.30%	変化なし	128°C
比較例2	3.7	0.0108	1.36%	変化なし	132°C
比較例3	3.6	0.0084	1.12%	変化なし	126°C
比較例4	3.9	0.0175	1.85%	変化なし	148°C

※1 : 133°C, 100%RH, 96Hr

※2 : トリクロロエチレンに常温で24時間浸漬した後に試験片を観察した

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によればエポキシ樹脂の誘電率、誘電正接を低減することができ、耐熱性、作業性、耐溶剤性、低吸水性等にも優れたもの

とができる、低誘電率プリント基板、電子部品封止材料等の分野に好適な低誘電率樹脂組成物を提供することができる。